

**Citric acid deriv. used as fabric softener - comprising neutral mixed ester prepd. using aliphatic and polyethoxylated alcohol(s)**

**Patent Number : BE-870889**

*International patents classification : C07C-000/00 C09K-000/00 D06M-000/00*

**• Abstract :**

BE-870889 A A non-ionic citric acid deriv. has formula (I): (where R or R' or R" is a polyethoxylated-alkyl or -aryl or -alkylaryl gp., and the two remaining gps. are the same or different pref.  $\geq 4$  C alkyl gps). Part. the polyethoxylated gp. is mainly linear and contains pref.  $\geq 7$  ethoxy gps. and 10-16C atoms.

The citric acid deriv. is used as a temporary softening agent for fabrics. It is easily dispersable in H<sub>2</sub>O, has excellent softening characteristics, and is chemically inert wrt electrolytes present in treatment solns.

**• Publication data :**

Patent Family : BE-870889 A 19790115 DW1979-06 \*

IT1098010 B 19850831 DW1986-51

Priority n° : 1978IT-0026520 19780804

Covered countries : 2

Publications count : 2

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (SISA-) S I S A S SPA

**• Accession codes :**

Accession N° : 1979-10021B [06]

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A10-E07C A12-S05S

D11-B15 E10-E04G F03-C05 N05-E

Derwent Classes : A87 D25 E14 E17 F06

**• Update codes :**

Basic update code : 1979-06

Equiv. update code : 1986-51

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



N° 870.889

Classif. Internat.: C07C/D06M

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

Mis en lecture le: 15-01-1979

Le Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;*

*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;*

*Vu le procès-verbal dressé le 29 septembre 1978 à 15 h. 00*

*au Service de la Propriété industrielle;*

## ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : S.I.S.A.S. S.p.A.,  
à Milan (Italie),

repr. par le Cabinet Bede à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Dérivés de l'acide citrique utiles comme  
assouplissants,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet  
déposée en Italie, le 4 août 1978, n° 26 520 A/78.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et  
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit  
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention  
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui  
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 13 octobre 1978.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

A. SCHURMANS

870889

pm/44656

La Société dite : S.I.S.A.S. S.p.A.

à MILAN (Italie)

-----  
"Dérivés de l'acide citrique utiles comme assouplissants"

-----  
Convention Internationale : Demande de brevet italien  
n° 26 520 A/78 déposée le 4 août 1978.

-----  
La présente invention concerne des dérivés de l'acide  
citrique utiles comme assouplissants temporaires pour des tis-  
sus.

Les caractéristiques fondamentales d'un assouplis-  
sant temporaire pour tissus sont la dispersibilité aisée dans  
l'eau, la compatibilité avec l'eau dure et le pouvoir assouplis-  
sant.

Ces caractéristiques dépendent de la nature et du  
rapport d'équilibre entre la partie hydrophile et la partie  
lipophile de la molécule constituant l'assouplissant.



Les assouplissants d'un plus grand usage sont en soi plus cationiques, en ce sens que la majeure partie des tissus est constituée de fibres d'une nature anionique. Toutefois, ces assouplissants ont le défaut d'être en général des composés colorés qui ont tendance à jaunir les tissus blancs; ils peuvent en outre réagir avec les anions présents dans les bains de traitement en formant des résidus visqueux.

Les assouplissants non ioniques sont au contraire particulièrement avantageux, car ils sont chimiquement inertes vis-à-vis des électrolytes présents dans les solutions de traitement.

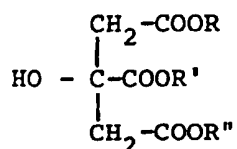
Antérieurement, on a préparé des assouplissants non ioniques, en particulier des produits de condensation de l'oxyde d'éthylène ou de propylène avec des acides gras ou des alcools à longue chaîne ou avec des amides, ainsi que des esters partiels d'alcools polyoxyhydriliques avec des acides gras (par exemple, des stéarates de sorbitol) subséquentement éthoxylés. Néanmoins, ces assouplissants sont en règle générale les moins actifs des assouplissants cationiques.

Pareillement, les esters trialkyliques de l'acide citrique ont été mentionnés comme assouplissants [brevets n° 1.157.581 (1963) et 1.169.410 (1964) de la République Fédérale d'Allemagne], mais ces dérivés ne sont pas capables de former seuls des dispersants dans l'eau.

Ces inconvénients sont éliminés, et ceci constitue l'objet de la présente invention, grâce à quelques dérivés de l'acide citrique, caractérisés en ce qu'il s'agit d'esters mixtes neutres de l'acide citrique avec des alcools appropriés, ainsi que d'excellents assouplissants.

370889

Plus spécifiquement, les dérivés de la présente invention appartiennent à la catégorie des composés non ioniques répondant à la formule ci-après :



où R ou R' ou R'' est un groupe alkyl- ou aryl- ou alkylaryl-polyéthoxylé et les deux groupes restants sont des groupes alkyls égaux ou différents l'un de l'autre.

Le caractère hydrophile et lipophile du produit peut être modifié par l'intermédiaire du choix du groupe alkyle ou du rapport molaire entre le groupe alkyl- ou aryl- ou alkylaryl-polyéthoxylé et le groupe alkyle, rapport compris entre 1/2 et 2/1, à la condition que le rapport molaire entre le groupe citrique et la somme des groupes R, R' et R'' soit de 1/3.

Les alcools particulièrement utiles pour la préparation des dérivés conformes à la présente invention sont les suivants :

- les alcools alkyl-polyéthoxylés à chaîne en majeure partie linéaire, contenant de préférence au moins 7 groupes éthoxy et ayant une chaîne paraffinique comprenant au moins 10 atomes de carbone;
- les alcools aliphatiques à chaîne en majeure partie linéaire, contenant au moins 4 atomes de carbone.

En outre, la préparation des dérivés en question selon l'un des deux procédés ci-après fait aussi l'objet de la présente invention :

- un procédé qui consiste à faire réagir l'acide citrique avec les alcools mentionnés ci-dessus;
- un procédé de transestérification qui consiste à faire réagir un ester trialkylique de l'acide citrique, ayant des groupes alkyles, ne contenant pas plus de 4 atomes de carbone, avec les alcools cités ci-dessus.

Plus particulièrement, selon un exemple de réalisation du procédé cité en premier lieu, l'acide citrique, l'alcool polyéthoxylé et l'alcool aliphatique, utilisés selon un rapport molaire correspondant compris entre 1/1/2 et 1/2/1, à la condition que le rapport molaire entre l'acide citrique et la somme des alcools soit de 1/3, sont mis à réagir en deux étapes ou en une étape en présence d'un catalyseur, en présence ou en l'absence d'un milieu qui permet l'élimination en continu de l'eau de la réaction et sous une pression atmosphérique ou sous vide, cette dernière condition étant préférée au cas où elle est appliquée en l'absence du milieu de réaction.

Selon un autre exemple de réalisation du procédé cité en second lieu, l'ester trialkylique de l'acide citrique ayant des groupes alkyles ne contenant pas plus de 4 atomes de carbone, de préférence le citrate de tri-n-butyle, est mis à réagir avec l'alcool polyéthoxylé selon un rapport molaire de 1/1 ou avec l'alcool polyéthoxylé et l'alcool aliphatique contenant plus de 4 atomes de carbone selon un rapport molaire correspondant compris de 1/1/1 ou un rapport molaire correspondant compris entre 1/1/2 et 1/2/1; dans ce dernier cas, à la condition que le rapport molaire entre l'ester trialkylique de l'acide citrique et la somme des alcools soit de 1/3, en

présence d'un catalyseur, de préférence en l'absence d'un milieu de réaction et sous vide.

Les conditions pour les deux procédés sont les suivantes :

- le milieu de réaction convenant le mieux est un hydrocarbure aromatique capable de permettre la distillation azéotrope de l'eau de la réaction, par exemple, le toluène et le xylène;
- le catalyseur de réaction convenant le mieux est un acide peu oxydant, de préférence l'acide p-toluène-sulfonique.

Les essais du pouvoir assouplissant effectués selon la méthode de Cantelever, ASTM D-1388-64 (rigidité à la flexion), sur des échantillons de toile de coton à 100% (trame 20/20, chaîne 24/24) avec les assouplissants conformes à la présente invention, ont donné des valeurs comprises entre 160 et 170, tandis qu'avec les mêmes échantillons de toile, les assouplissants du commerce, utilisés avec une même concentration, ont donné des valeurs comprises entre 174 et 184; l'échantillon non traité a atteint une valeur de 198.

Sans être limitatifs, les exemples suivants illustrent la préparation des dérivés de la présente invention et les procédés relatifs.

#### Exemple 1

Dans un ballon d'une capacité de 2000 ml, muni d'un condenseur et d'un séparateur de produit distillé, on introduit 192 g (1 mole) d'acide citrique, 515 g (1 mole) d'un mélange d'alcools alkyl-polyéthoxylés d'une composition moyenne  $C_{13,5}H_{28}O(C_2H_4O)_7H$  et 3 g d'acide p-toluène-sulfonique.

On chauffe sous vie à une température non supérieure à 150°C, en provoquant le développement de 1 mole d'eau en 3 h environ.

870889

Ensuite, on ajoute 526 g (2 moles) d'un mélange d'alcools aliphatiques d'une composition moyenne  $C_{17,5}H_{36}OH$ . On chauffe progressivement sous vide jusqu'à  $190^{\circ}C$ , en provoquant le développement d'environ 2 moles d'eau pendant une période de 6 h.

Le produit de la réaction, filtré à chaud par la majeure partie de l'acide p-toluène-sulfonique qui se sépare à mesure que la réaction se développe, est constitué essentiellement d'esters mixtes neutres de l'acide citrique avec les alcools mentionnés ci-dessus. Ce produit est facilement dispersable dans l'eau et possède d'excellentes propriétés d'assouplissement, en particulier pour les tissus de coton.

#### Exemple 2

Dans l'appareil décrit à l'exemple 1, on introduit 192 g (1 mole) d'acide citrique, 782,25 g (1,49 mole) d'un mélange d'alcools alkyl-polyéthoxylés d'une composition moyenne  $C_{13,5}H_{28}O(C_2H_4O)_7H$ , 396,9 g (1,51 moles) d'un mélange d'alcools aliphatiques d'une composition moyenne  $C_{17,5}H_{36}OH$  et 3 g d'acide p-toluène-sulfonique.

On chauffe sous vide à une température non supérieure à  $150^{\circ}C$  jusqu'à ce que 1 mole d'eau se développe, puis progressivement jusqu'à  $190^{\circ}C$ , en provoquant le développement de deux autres moles d'eau pendant une période globale de 9 h.

Le produit de la réaction, filtré à chaud par la majeure partie de l'acide p-toluène-sulfonique qui se sépare à mesure que la réaction se développe, est constitué essentiellement d'esters mixtes neutres de l'acide citrique avec les alcools mentionnés ci-dessus, du même type que ceux décrits à l'exemple 1.

### Exemple 3

Dans un ballon d'une capacité de 2000 ml, muni d'un condenseur et d'un séparateur à recirculation du produit distillé, on introduit 192 g (1 mole) d'acide citrique, 515 g (1 mole) d'un mélange d'alcools alkyl-polyéthoxylés d'une composition moyenne  $C_{13,5}H_{28}O(C_2H_4O)_7H$ , 600 ml de xylène et 3 g d'acide p-toluène-sulfonique.

Le mélange est chauffé au reflux jusqu'à l'ébullition, en séparant l'eau produite et en recyclant le solvant. Après avoir préparé approximativement 1 mole d'eau en 3 h environ, on introduit, dans le récipient de réaction, 260 g (2 moles) d'alcool 2-éthylsilicique et on chauffe de nouveau au reflux jusqu'à ébullition, en séparant l'eau produite et en recyclant le solvant. La réaction d'estérification est achevée en 6 h successives avec le développement d'environ 2 moles d'eau, tandis que la température du mélange est portée à 150°C.

En éliminant le milieu de réaction sous vide à chaud, on obtient un produit constitué essentiellement d'esters mixtes neutres de l'acide citrique avec les alcools mentionnés ci-dessus. Ce produit est facilement dispersable dans l'eau et possède d'excellentes propriétés d'assouplissement.

### Exemple 4

Comme à l'exemple 3, on introduit ensemble les alcools et on provoque simultanément la réaction d'estérification; après 9 h, 3 moles d'eau environ sont développés, tandis que la température du mélange est portée à 150°C.

En éliminant le milieu de réaction sous vide à chaud on obtient un produit semblable à celui décrit à l'exemple 3.

Exemple 5

Dans l'appareil décrit à l'exemple 1, on introduit 360 g (1 mole) de citrate de tri-n-butyle, 515 g (1 mole) d'un mélange d'alcools alkyl-polyéthoxylés d'une composition moyenne  $C_{13,5}H_{28}O(C_2H_4O)_7H$ , 263 g (1 mole) d'un mélange d'alcools aliphatiques d'une composition moyenne  $C_{17,5}H_{36}OH$  et 3g d'acide p-toluène-sulfonique.

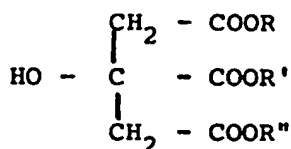
On chauffe progressivement sous vide jusqu'à 190°C, en provoquant le développement d'environ 148 g (2 moles de n-butanol) en une période de 9 h. Le produit de la réaction, filtré à chaud par la majeure partie de l'acide p-toluène-sulfonique qui se sépare à mesure que la réaction se développe, est constitué essentiellement d'esters mixtes neutres de l'acide citrique, y compris les alcools introduits et le n-butanol.

Ce produit est facilement dispersable dans l'eau et possède d'excellentes propriétés d'assouplissement.

## REVENDEICATIONS

-----

1. Dérivés de l'acide citrique, caractérisé en ce qu'ils se composent d'esters mixtes neutres répondant à la formule ci-après :



ou R ou R' ou R'' est un groupe alkyl- ou aryl- ou alkylaryl-polyéthoxylé et les deux groupes restants sont des groupes alkyliques égaux ou différents l'un de l'autre.

2. Dérivés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que le groupe polyéthoxylé est en majeure partie linéaire

870889

et contient au moins 7 groupes éthoxy et 10 à 16 atomes de carbone.

3. Dérivés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que le groupe alkyle ne contient pas moins de 4 atomes de carbone dans la chaîne paraffinique.

4. Dérivés suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus en une seule étape par réaction entre l'acide citrique et les alcools correspondants aux groupes précités.

5. Dérivés suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus en deux étapes : une monoestérification avec l'alcool polyéthoxylé et une estérification totale du mono-ester avec l'alcool aliphatique.

6. Dérivés suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par une réaction de transesterification entre un citrate trialkylique ayant des groupes alkyls ne contenant pas plus de 4 atomes de carbone, un alcool polyéthoxylé et un alcool aliphatique contenant plus de 4 atomes de carbone.

7. Dérivés suivant la revendication 6, caractérisés en ce que le citrate trialkylique de départ est le citrate de tri-n-butyle.

8. Procédé de préparation des dérivés suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met à réagir l'acide citrique avec l'alcool polyéthoxylé et l'alcool aliphatique selon un rapport molaire correspondant compris entre 1/1/2 et 1/2/1, à la condition que le rapport molaire entre l'acide citrique et la somme des alcools soit de 1/3, en présence

870889

d'un catalyseur, la température de la réaction étant réglée entre 140 et 190°C en fonction du développement de l'eau de réaction.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'on opère sous vide et en l'absence d'un milieu de réaction.

10. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'on opère en présence d'un milieu de réaction capable de permettre la distillation azéotrope de l'eau de la réaction.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que le milieu de la réaction est du toluène ou du xylène.

12. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en deux étapes avec formation intermédiaire du mono-ester de l'acide citrique avec l'alcool polyéthoxylé, puis estérification totale avec l'alcool aliphatique.

13. Procédé de préparation des dérivés suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met à réagir un ester trialkylique de l'acide citrique comprenant des groupes alkyles ne contenant pas plus de 4 atomes de carbone, avec l'alcool polyéthoxylé et l'alcool aliphatique ayant plus de 4 atomes de carbone dans la chaîne paraffinique, selon un rapport molaire correspondant tel que le rapport molaire entre le citrate trialkylique et la somme de l'alcool soit compris entre 1/2 et 1/3, sous vide, en présence d'un catalyseur et en l'absence d'un milieu de réaction, la température de la réaction étant réglée à 190°C.

870889

14. Procédé de préparation des dérivés suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir un citrate trialkylique présentant des groupes alkyles ne contenant pas plus de 4 atomes de carbone, avec l'alcool polyéthoxylé selon un rapport molaire de 1/1, sous vide, en présence d'un catalyseur et en l'absence d'un milieu de réaction, la température de la réaction étant réglée à 190°C.

15. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 8, 13 et 14, caractérisé en ce que le catalyseur de la réaction est un acide peu oxydant, en particulier l'acide p-toluène-sulfonique.

16. Assouplissant, en particulier pour des tissus, caractérisé en ce qu'il contient au moins un dérivé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7.

17. Dérivés de l'acide citrique en substance comme décrit précédemment et illustré dans les exemples.

18. Procédé de préparation des dérivés suivant la revendication 17, en substance comme décrit précédemment et illustré dans les exemples.

Bruxelles, le 29 SEP. 1978  
P.PON. S.I.S.A.S. S.p.A.  
P.PON. Cabinet BEDE, R. van Schoonbeek

